

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-37623

(P2002-37623A)

(43) 公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 1 C 1/02		C 0 1 C 1/02	E 4 D 0 1 2
B 0 1 D 53/02		B 0 1 D 53/02	Z 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/34		B 0 1 J 23/34	M
29/06		29/06	M

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-228287(P2000-228287)

(22) 出願日 平成12年7月28日(2000.7.28)

(71) 出願人 000229601

日本バイオニクス株式会社

東京都港区西新橋1丁目1番3号

(72) 発明者 大塚 健二

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ
ニクス株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 荒川 秩

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ
ニクス株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 笠谷 尚史

神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ
ニクス株式会社平塚研究所内

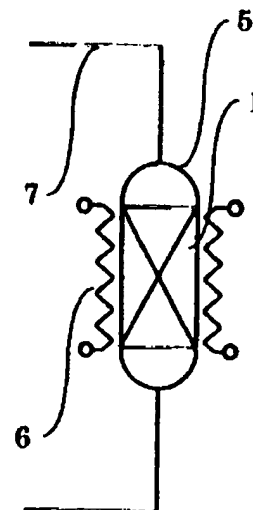
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンモニアの精製方法

(57) 【要約】

【課題】 粗アンモニアに含まれている微量の酸素、二酸化炭素、水等の不純物を極めて低濃度になるまで除去できるとともに、比較的高い接触温度においてもアンモニアが分解して水素を発生することがないアンモニアの精製方法を提供する。

【解決手段】 粗アンモニアを、酸化マンガンを有効成分とする触媒と接触させて、粗アンモニアに不純物として含まれる酸素、二酸化炭素を除去する。また、粗アンモニアを、酸化マンガンを有効成分とする触媒と接触させた後、さらに細孔径が4～10Å相当の合成ゼオライトと接触させて、粗アンモニアに不純物として含まれる酸素、二酸化炭素、水を除去する。



(2) 開2002-37623 (P2002-376■)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗アンモニアを、酸化マンガンを有効成分とする触媒と接触させて、該粗アンモニアに不純物として含まれる酸素及び／または二酸化炭素を除去することを特徴とするアンモニアの精製方法。

【請求項2】 粗アンモニアを、酸化マンガンを有効成分とする触媒と接触させた後、さらに細孔径が4～10 Å相当の合成ゼオライトと接触させて、該粗アンモニアに含まれる酸素、二酸化炭素、及び水から選ばれる一種以上の不純物を除去することを特徴とするアンモニアの精製方法。

【請求項3】 触媒全体に対する酸化マンガンの含有率が、70wt%以上である請求項1または請求項2に記載のアンモニアの精製方法。

【請求項4】 酸化マンガンのBET比表面積が、10～500m²/gである請求項1または請求項2に記載のアンモニアの精製方法。

【請求項5】 酸化マンガ人がMnO、Mn₃O₄、Mn₂O₃、またはMnO₂である請求項1または請求項2に記載のアンモニアの精製方法。

【請求項6】 粗アンモニアと触媒の接触温度が150℃以下である請求項1または請求項2に記載のアンモニアの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アンモニアの精製方法に関する。さらに詳細には、アンモニア中に不純物として含まれる酸素、二酸化炭素、水を極めて低濃度まで除去しうるアンモニアの精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アンモニアは、半導体プロセスにおいて、窒化珪素膜生成のためにシランとともに使用され、また、窒化ガリウム膜生成のためにトリエチルガリウム等とともに使用されている。近年、成膜技術の進歩とともにアンモニアが極めて高純度であることが強く要求されており、更にアンモニアが多量に使用されることから、高純度アンモニアを連続して供給可能なアンモニアの精製方法が要求されている。

【0003】一般的に工業用として市販されているアンモニアには、酸素、二酸化炭素、水等が含まれている。また、比較的高純度のアンモニアとしては、これをさらに蒸留あるいは精留することにより得られた形態、またはこれを高純度の不活性ガスで希釈した形態で市販されている。しかし、前記のような半導体プロセス等に使用される原料としては極めて高い純度のアンモニアが要求されるため、従来より工業用のアンモニアを蒸留あるいは精留して得られた比較的高純度のアンモニアをさらに精製する方法が開発されている。

【0004】従来のアンモニアの精製方法としては、例えば、①粗アンモニアを、固型アルカリの潮解性によつ

て固型アルカリが溶解しない温度以上でかつ固型アルカリの溶解温度以下の温度に保持した固型アルカリ層を通過させることにより、粗アンモニア中の炭酸ガスを吸着除去するアンモニアの精製方法（特開平6-24737号公報）、②粗アンモニアを、実質的に室温条件下に、BaO単体またはBaOを主とする混合物と接触させて、粗アンモニア中の水分を除去するアンモニアの精製方法（特開平9-142833号公報）がある。

【0005】また、本願の出願人においても、③粗アンモニアを、ニッケルを主成分とする触媒と接触させて、粗アンモニアに含有される酸素を除去するアンモニアの精製方法（特開平5-124813号公報）、④粗アンモニアをニッケルを主成分とする触媒と接触させて、粗アンモニアに含有される一酸化炭素および二酸化炭素を除去するアンモニアの精製方法（特開平6-107412号公報）等を開発している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の①の精製方法は炭酸ガスのみを、②の精製方法は水分のみを除去することができるので、半導体プロセスに使用するためには他の精製方法と組合せて精製しなければならぬ場合が多いという不都合があった。また、③、④の精製方法は、アンモニアと触媒の接触温度が高くなるとアンモニアが分解し水素を発生する虞があるため、接触温度を常温付近に維持しながら精製する必要があった。

【0007】従って、本発明が解決しようとする課題は、粗アンモニアに含まれている微量の酸素、二酸化炭素、水等の不純物を極めて低濃度になるまで除去できるとともに、比較的高い接触温度においてもアンモニアが分解して水素を発生することがないアンモニアの精製方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意検討した結果、粗アンモニアを、酸化マンガンを有効成分とする触媒、好ましくはさらに細孔径が4～10 Å相当の合成ゼオライトと接触させることにより、前記粗アンモニアに不純物として含まれる酸素、二酸化炭素、水を0.1ppm、さらには0.01ppm以下まで除去しうることを、及び酸化マンガンはアンモニアを分解しにくい触媒であることを見出し、本発明のアンモニアの精製方法に到達した。

【0009】すなわち本発明は、粗アンモニアを、酸化マンガンを有効成分とする触媒と接触させて、該粗アンモニアに不純物として含まれる酸素及び／または二酸化炭素を除去することを特徴とするアンモニアの精製方法である。また、本発明は、粗アンモニアを、酸化マンガンを有効成分とする触媒と接触させた後、さらに細孔径が4～10 Å相当の合成ゼオライトと接触させて、該粗アンモニアに含まれる酸素、二酸化炭素、及び水から選

(3) 開2002-37623 (P2002-376■)

ばれる一種以上の不純物を除去することを特徴とするアンモニアの精製方法でもある。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明はアンモニア単独、または、水素（水素ガススペース）および窒素、アルゴンなどの不活性ガス（不活性ガススペース）で希釈されたアンモニア（以下総称して粗アンモニアと記す）に含まれる酸素、二酸化炭素、及び水から選ばれる一種以上の不純物の除去に適用される。本発明のアンモニアの精製方法は、粗アンモニアを、酸化マンガンを有効成分とする触媒と接触させて、粗アンモニアに不純物として含まれる酸素、二酸化炭素を除去する精製方法である。また、本発明のアンモニアの精製方法は、粗アンモニアを、前記酸化マンガンを有効成分とする触媒と接触させた後、さらに細孔径が4～10Å相当の合成ゼオライトと接触させて、粗アンモニアに不純物として含まれる酸素、二酸化炭素、水を除去する精製方法でもある。

【0011】本発明のアンモニアの精製方法において使用される酸化マンガンを有効成分とする触媒は、 MnO 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 等を主成分とする触媒である。本発明においては、酸化マンガンの製造方法により触媒が制限されることはないが、BET比表面積が10～500 m^2/g であるものが好ましい。BET比表面積が10 m^2/g 未満の酸化マンガンを使用した場合は、触媒の単位量当たりの不純物除去量が少なくなる虞がある。また、BET比表面積が500 m^2/g を越える酸化マンガンを使用した場合は不純物を効率よく除去できるが、このような高いBET比表面積の酸化マンガンは製造が困難である。

【0012】これらの酸化マンガンを主成分とする触媒は、市販品をそのまま用いてもよく、また公知の方法で製造したものを用いてもよい。酸化マンガンを製造する方法としては、例えば MnO は、 $MnCO_3$ 、 $Mn(OH)_2$ を無酸素下で約500℃で加熱するか、あるいは高級マンガン酸化物を H_2 または CO 気流中で還元する方法がある。 Mn_3O_4 は、マンガンを含む化合物（酸化物、水酸化物、硫酸塩、炭酸塩等）を空気中あるいは酸素気流中で約1000℃に加熱することにより容易に得られる。また、 Mn_2O_3 は、例えばマンガン塩（硫酸塩を除く）を空気中で600～800℃で加熱することにより得られる。さらに MnO_2 は、希薄な過マンガン酸カリウム水溶液と希薄な硫酸マンガン水溶液と濃硫酸を加熱しながら攪拌、混合し、得られた沈殿を洗浄後乾燥することにより製造することができる。

【0013】尚、触媒を製造する場合は、触媒の成型性や成型強度を高めるために触媒の調製の際にはバインダーを添加することが好ましい。このようなバインダーとしては、アルミナゾル、シリカゾル等を例示することができる。バインダーを加える場合は、通常は触媒の全重量に対して10wt%以下であり、好ましくは5wt%

以下である。また、酸化マンガン以外の成分としてクロム、鉄、コバルト、銅等の金属、及びこれらの酸化物等が少量含まれているものであってもよいが、触媒全体に対する酸化マンガンの含有率は、通常は70wt%以上、好ましくは90wt%以上である。

【0014】触媒の形状及び大きさは特に限定されないが、例えば形状としては、球状、円柱状、円筒状及び粒状などが挙げられ、その大きさとしては、球状であれば直径0.5～10mm程度のもの、ペレットやタブレット等の円柱状であれば直径0.5～10mm、高さ2～20mm程度のもの、粒状等不定形のものであれば、ふるいの目の開きで0.84～5.66mm程度のものが好ましい。触媒を浄化筒に充填したときの充填密度は、触媒の形状及び調製方法により異なるが、通常は0.4～2.0 g/ml 程度である。

【0015】本発明のアンモニアの精製方法において、酸化マンガンを有効成分とする触媒は、通常は使用する前にこれを活性化するために水素還元が行なわれる。水素還元の際は、例えば350℃以下程度で水素と窒素の混合ガスを空筒線速度(LV)5 cm/sec 程度で通すことによって行なうことができる。

【0016】本発明のアンモニアの精製方法において使用される細孔径が4～10Å相当の合成ゼオライトとは、化学的には合成結晶アルミノシリケート含水ナトリウム塩のナトリウムの一部をカリウムで置換した合成ゼオライトである。この合成ゼオライト結晶は内部に多数の細孔を有し、その細孔径がほぼ揃っていることが特徴である。これらの合成ゼオライトは効率よく使用できるように、通常は4～20meshの球状物、直径1.5～4mm、高さ5～20mmの柱状物などに成形されて用いられる。この条件に適合する市販の合成ゼオライトとしては、モレキュラーシーブス4A、5A、13X（米、ユニオンカーバイド社またはユニオン昭和（株））等が挙げられる。これらの合成ゼオライトは、通常は使用する前に200～350℃程度の温度で不活性ガスを通気しながら活性化される。

【0017】アンモニアの精製は、酸化マンガンを有効成分とする触媒のみを使用する場合は、通常は図1に示すような還元処理した酸化マンガンを有効成分とする触媒が充填された触媒筒に粗アンモニアを通すことにより行われる。また、酸化マンガンを有効成分とする触媒及び細孔径が4～10Å相当の合成ゼオライトを使用する場合は、通常は図2(A)に示すような触媒筒及び活性化処理した細孔径が4～10Å相当の合成ゼオライトが充填された吸着筒に粗アンモニアを通すことにより行われる。

【0018】本発明のアンモニアの精製方法においては、触媒筒で主に酸素、二酸化炭素が除去され、吸着筒で主に二酸化炭素、水が除去される。本発明に適用される粗アンモニアに含まれる酸素、二酸化炭素、水の濃度

(4) 開2002-37623 (P2002-376■);

は、通常は各々100ppm以下である。これらの不純物の濃度がこれよりも高くなると発熱量が増加する場合があるため条件によっては除熱手段が必要となる。尚、図2(B)に示すように1つの筒に触媒と合成ゼオライトを充填してアンモニアの精製を行なうこともできる。

【0019】触媒筒に充填される酸化マンガンを含む成分とする触媒の充填長、及び吸着筒に充填される細孔径が4~10Å相当の合成ゼオライトの充填長は、実用上通常は50~1500mmとされる。充填長が50mmよりも短くなると不純物の除去率が低下する虞があり、また、1500mmよりも長くなると圧力損失が大きくなり過ぎる虞が生ずる。精製時の粗アンモニアの空筒線速度(LV)は供給されるアンモニア中の不純物の濃度および操作条件などによって異なり一概に特定できないが、通常は100cm/sec以下、好ましくは30cm/sec以下である。

【0020】アンモニアと触媒の接触温度は、触媒筒の入口に供給されるガスの温度で150℃以下であり、通常は常温でよく、特に加熱や冷却を必要としない。また、アンモニアと合成ゼオライトの接触温度も通常は常温である。また、アンモニアと触媒または合成ゼオライトの接触時の圧力にも特に制限はなく常圧、減圧、加圧のいずれでも処理が可能であるが通常は常圧ないし0.3MPaの加圧下で行なわれる。

【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明がこれらにより限定されるものではない。

【0022】実施例1

(触媒の調製) 398gの過マンガン酸カリウムを水12.5kgに溶解した液に、3wt%の硫酸マンガンを溶液8.45kgと濃硫酸144gとの混合液を温度70℃にて速やかに注加し反応させた。生成した沈殿物を90℃で3時間攪拌した後、戸過し、イオン交換水25kgで3回洗浄した後、再度戸過し、1200gのケーキ状酸化マンガン(MnO₂)を得た。このケーキ状MnO₂を90℃で12時間乾燥し、粉末状MnO₂360gを得た。この粉末状MnO₂のBET比表面積をガス吸着量測定装置(ユアサイオニクス(株)製、オートソープ3B)で測定したところ245m²/gであった。

【0023】得られたBET比表面積が245m²/gのMnO₂500gにアルミナゾル10g、水200gを加えて混練し、得られたケーキを押し出し成型機で押し出して直径1.6mmの成型物を得た。これを長さ10mm程度に切断してペレットとし、120℃で12時間乾燥させることによって触媒Aを得た。この触媒A中の水分は、0.8wt%であった。

【0024】(アンモニアの精製) 触媒Aを内径45.2mm、長さ200mmのステンレス製の触媒筒に充填長150mmとなるように充填した。次に、触媒筒の温

度を250℃に昇温し、水素と窒素の混合ガス(水素5vol%、窒素95vol%)を常圧、流量2887ml/min(LV:3.0cm/sec)で5時間流通して触媒Aの還元処理を行ない触媒筒を常温に冷却した。

【0025】引き続き、この触媒筒に不純物として10ppmの酸素及び10ppmの二酸化炭素を含有する粗アンモニアを、常温(20℃)において9622ml/min(LV:10cm/sec)の速度で流してアンモニアの精製を行なった。粗アンモニアを流し始めてから5分後、及びその後20分間隔で熱伝導度検出器(GC-TCD)(検出下限濃度0.01ppm)を用いて出口ガス中の酸素及び二酸化炭素の濃度を測定した。その結果を表1に示す。(表中のN.D.は「検出せず」を示す)尚、アンモニアの精製開始直後に触媒が発熱したが、精製アンモニア中に水素は検出されなかった。

【0026】実施例2

実施例1と同様にして得られた粉末状MnO₂を、CO気流中250℃で還元してMnOを得た。このMnOに実施例1と同様にしてアルミナゾル及び水を加えて混練し、得られたケーキを押し出し成型機で押し出した後、切断してペレットとし、さらに乾燥させることによって触媒Bを得た。この触媒B中の水分は、0.7wt%であった。実施例1における触媒Aを触媒Bに替えたほかは実施例1と同様にしてアンモニアの精製を行なった。その結果を表1に示す。

【0027】実施例3

実施例1と同様にして得られた粉末状MnO₂を、酸素気流中で約1000℃に強熱することによりMn₃O₄を得た。このMn₃O₄に実施例1と同様にしてアルミナゾル及び水を加えて混練し、得られたケーキを押し出し成型機で押し出した後、切断してペレットとし、さらに乾燥させることによって触媒Cを得た。この触媒C中の水分は、0.7wt%であった。実施例1における触媒Aを触媒Cに替えたほかは実施例1と同様にしてアンモニアの精製を行なった。その結果を表1に示す。

【0028】実施例4

市販のMnCO₃を、空気中で約700℃に加熱することによりMn₂O₃を得た。このMn₂O₃に実施例1と同様にしてアルミナゾル及び水を加えて混練し、得られたケーキを押し出し成型機で押し出した後、切断してペレットとし、さらに乾燥させることによって触媒Dを得た。この触媒D中の水分は、0.8wt%であった。実施例1における触媒Aを触媒Dに替えたほかは実施例1と同様にしてアンモニアの精製を行なった。その結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	触媒	精製後の不純物の測定結果					
		5分後		25分後		45分後	
		O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂
実施例1	MnO ₂	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
実施例2	MnO	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
実施例3	Mn ₃ O ₄	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
実施例4	Mn ₂ O ₃	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

[illegible][illegible]

(6) 開2002-37623 (P2002-37623)

【0039】比較例1

市販のニッケル触媒(N-111、日揮(株)製)を用いた。この触媒は、組成がNi+NiOの形で、Ni 45~47wt%、Cr 2~3wt%、Cu 2~3wt%、珪藻土 27~29wt%、及び黒鉛 4~5wt%であり、比表面積が150m²/gであり、直径5mm、高さ4.5mmの成型体である。このニッケル触媒を10~20meshに破碎したものを触媒Eとした。実施例1における触媒Aを触媒Eに替えたほかは実施例1と同様にしてアンモニアの精製を行なった。その結果、出口ガス中の酸素及び二酸化炭素の濃度はいずれも0.01ppm以下であったが、アンモニアの精製開始直後に触媒が発熱し、その間精製アンモニア中に20ppmの水素を生じた。

【0040】比較例2

実施例5における触媒Aを触媒Eに替えたほかは実施例5と同様にしてアンモニアの精製を行なった。その結果、出口ガス中の酸素、二酸化炭素及び水の濃度はいずれも0.01ppm以下であったが、アンモニアの精製開始直後に触媒が発熱し、その間精製アンモニア中に20ppmの水素を生じた。

【0041】

【発明の効果】本発明のアンモニアの精製方法により、粗アンモニアに含まれている微量の酸素、二酸化炭素、水等の不純物を極めて低濃度になるまで除去できるとともに、粗アンモニアと触媒の接触温度が比較的高くなる条件においてもアンモニアが分解して水素が発生することなくアンモニアを精製することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

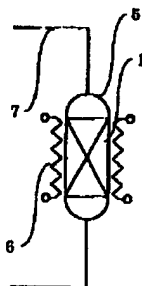
【図1】本発明のアンモニアの精製方法を実施するための精製ラインの一例を示す構成図

【図2】本発明のアンモニアの精製方法を実施するための精製ラインの図1以外の一例を示す構成図

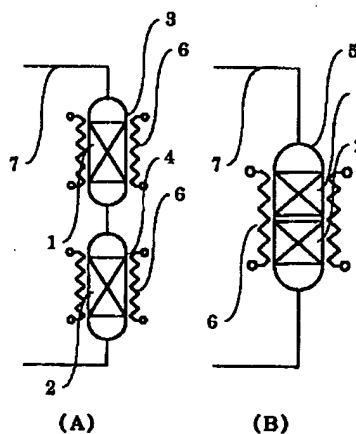
【符号の説明】

- 1 酸化マンガンを有効成分とする触媒
- 2 細孔径が4~10Å相当の合成ゼオライト
- 3 触媒筒
- 4 吸着筒
- 5 精製筒
- 6 ヒーター
- 7 粗アンモニア供給ライン

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 池田 友久
神奈川県平塚市田村5181番地 日本バイオ
ニクス株式会社平塚研究所内

Fターム(参考) 4D012 BA02 CA01 CA03 CA20 CB12
CB13 CE03 CG01 CG05 CH05
4G069 AA02 BA07A BA07B BB04A
BB04B BC62A BC62B CB82
DA06 EA02Y EC02X EC03X
EC03Y EC11X EC11Y EC12X
EC12Y